



⑩ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 100 00 663 A 1**

⑥ Int. Cl.⁷:
C 23 C 16/515
C 23 C 16/511
C 03 C 17/245

⑳ Aktenzeichen: 100 00 663.9
㉑ Anmeldetag: 11. 1. 2000
㉒ Offenlegungstag: 6. 9. 2001

DE 100 00 663 A 1

㉓ Anmelder:
Schott Glas, 55122 Mainz, DE

㉔ Vertreter:
Geiser, H., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 90489 Nürnberg

㉕ Erfinder:
Danielzik, Burkhard, Dr., 55411 Bingen, DE; Klippe,
Lutz, Dr., 65187 Wiesbaden, DE; Kuhr, Markus, Dr.,
55597 Wöllstein, DE; Lohmeyer, Manfred, 55299
Nackenheim, DE; Möhl, Wolfgang, Dr., 67550
Worms, DE; Becker, Otmar, Dr., 63225 Langen, DE

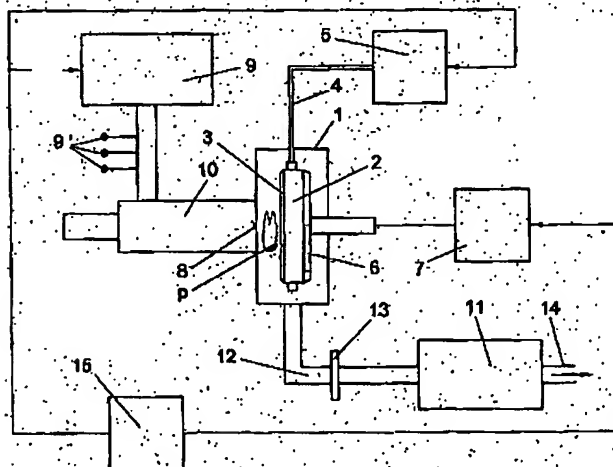
㉖ Entgegenhaltungen:
DE 197 40 792 A1
EP 04 72 485 B1
EP 03 95 415 B1
JP 05-156451 A (Pat. Abstr. of Jp., C-1118);
JP 05-156452 A (Pat. Abstr. of Jp., C-1118);
JP 05-156453 A (Pat. Abstr. of Jp., C-1118);
JP 05-39678 A (Pat. Abstr. of Jp., C-1075);
JP 03-130370 A (Pat. Abstr. of Jp., C-862);

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

㉗ Verfahren und Einrichtung zum Beschichten eines Substrats

㉘ Durch ein Verfahren zum Bilden einer Schicht auf einem Substrat 3 in einem Reaktor 1, dem ein Schichtbildungsgas zugeführt wird, und in den Strahlungsenergie mit Mikrowellenfrequenz zur Bildung eines Plasmas und Energie niedrigerer Frequenz eingekoppelt wird, soll eine harte, dichte und kratzfeste Schicht, insbesondere Al_2O_3 -Schicht, erzeugt werden, die mit dem Substrat 3 auch bei Temperaturwechselbeanspruchungen verbunden bleibt. Hierfür werden beide Frequenzen gepulst, wobei während der Impulspause durch die Impulse entstandene Reaktionsprodukte aus dem Reaktor 1 abgeführt werden.



BEST AVAILABLE COPY

DE 100 00 663 A 1

This Page Blank (uspto)

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Bilden einer Schicht auf einem Substrat in einem Reaktor, dem ein Schichtbildungsmaterial zugeführt wird und in den elektromagnetische Strahlungsenergie mit Mikrowellenfrequenz zur Bildung eines Plasmas und elektromagnetische Energie niedriger Frequenz eingekoppelt wird. Weiterhin betrifft die Erfindung eine Einrichtung zur Durchführung des Verfahrens.

Ein derartiges Verfahren ist im Fachbuch Hans Bach, Dieter Krause (Herausgeber), Thin Films on Glass, Springer-Verlag, 1997, beschrieben. Speziell ist ein solches Plasma-CVD (Chemical Vapour Deposition)-Verfahren auf den Seiten 64 bis 66 anhand von Fig. 3.7 erläutert. Es ist dort ein CVD-Verfahren vorgeschlagen, bei dem das zu beschichtende Substrat in einem durch Mikrowellenenergie erzeugten Beschichtungsplasma liegt. Das Substrat ist auf einer Elektrode gelagert, an der eine Vorspannung mit Radiofrequenz, beispielsweise 13,5 MHz, anliegt. Die Radiofrequenz ist ungepulst.

Ein PICVD-Verfahren (Plasma Impulse Chemical Vapour Deposition) ergibt sich aus den Seiten 244 bis 260.

Beim PICVD-Verfahren ist die Mikrowellenenergie gepulst. Als Schichtbildungsmaterial ist SiCl_4 vorgesehen, das mit Sauerstoff eine SiO_2 -Schicht bildet.

Versuche haben gezeigt, dass es mit den bekannten Verfahren allein kaum möglich ist, harte und dichte sowie kratzfeste Schichten, insbesondere aus Al_2O_3 , zu erzeugen und eine hohe Temperaturwechselbeständigkeit auch bei unterschiedlichen Wärmedehnungskoeffizienten der Schicht und des Substrats zu gewährleisten.

In der EP 0 700 879 B1 ist ein Verfahren zur Herstellung einer kratzfesten Beschichtung aus Aluminiumoxid auf einem Glas-Substrat beschrieben. Die Beschichtung wird in einem an sich bekannten Sol-Gel-Verfahren aufgebracht. Dieses Verfahren weicht von einem CVD-Verfahren und einem PICVD-Verfahren grundsätzlich ab. Da bei der EP 0 700 879 B1 das Substrat eine Windschutzscheibe eines Kraftfahrzeugs sein soll, ist nicht mit hohen Temperaturwechselbeanspruchungen zu rechnen, wie sie beispielsweise bei Glaskeramikartikeln, wie Klüchengeschirr und Kochflächen oder Sichtflächen bei Kochherden, auftreten.

In der DE 39 36 654 C1 ist ein mit Keramikfarbe dekorierter Glaskeramikartikel, insbesondere Glaskeramikscheibe, beschrieben, wobei zwischen der Keramikfarbe und dem Glaskeramikartikel eine SiO_2 -Schicht angeordnet ist, die in einem CVD-Verfahren oder in einem Sol-Gel-Verfahren aufgebracht werden kann. Auf eine Kratzfestigkeit der SiO_2 -Schicht kommt es nicht an, da diese nicht die beanspruchte Oberfläche bildet.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren der eingangs genannten Art vorzuschlagen, durch das die Schicht hart, dicht und kratzfest wird und mit dem Substrat bei Temperaturwechselbeanspruchung auch dann verbunden bleibt, wenn die Schicht und das Substrat stark differierende Wärmedehnungskoeffizienten haben.

Erfindungsgemäß ist obige Aufgabe bei einem Verfahren der eingangs genannten Art dadurch gelöst, dass beide Frequenzen gepulst werden, wobei während der Impulspause Reaktionsprodukte, die durch die Impulse entstanden sind, aus dem Reaktor abgeführt werden.

Dadurch, dass die beiden Frequenzen gepulst werden, ergibt sich in der Impulspause ein im wesentlichen elektrisch neutraler Zustand. Dieser vermeidet, dass sich für die Beschichtung unerwünschte Reaktionsprodukte im Reaktor oder am Substrat anlagern, die beim nächsten Impuls in die

pausen werden die Reaktionsprodukte aus dem Reaktor weitestgehend abgeführt, wobei dieser Vorgang nicht durch elektrische Wirkung der beiden eingekoppelten elektrischen Energien behindert wird.

Durch das beschriebene Verfahren lässt sich eine dichte und kratzfeste harte Schicht auf dem Substrat aufbringen, die eine hohe optische Transparenz aufweist und am Substrat dauerhaft haftet. Als Substrat eignet sich beispielsweise Fensterscheiben, Kunststoffscheiben oder Spezialglasscheiben, wie beispielsweise Glaskeramikscheiben. Es hat sich gezeigt, dass trotz stark unterschiedlicher Wärmedehnungskoeffizienten der Schicht und des Substrats sich auch bei hoher Temperaturwechselbeanspruchung die Schicht nicht vom Substrat löst.

Vorzugsweise werden die beiden Frequenzen synchron gepulst und die Impulspause ist wesentlich länger als die Impulsdauer. Diese Maßnahmen unterstützen das Abführen von Reaktionsprodukten, die nicht in die Schicht eingebaut werden sollen.

In Ausgestaltung der Erfindung wird das Substrat im Reaktor je nach Material auf 300°C bis 600°C aufgeheizt. Durch diese Temperaturerhöhung wird die Mobilität abgechiedener Adatome erhöht, die für den Einbau in die Schicht unerwünscht sind. Im Endeffekt wird dadurch der dichte Aufbau der Schicht verbessert.

Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen des Verfahrens ergeben sich aus der folgenden Beschreibung.

Wesentliche Merkmale einer Einrichtung zur Durchführung des Verfahrens sind in den weiteren Ansprüchen genannt.

Die Figur zeigt ein Blockschaltbild eines Ausführungsbeispiels einer Einrichtung zur Durchführung des Verfahrens.

Die Beschichtungseinrichtung weist einen Reaktor 1 auf. In diesem ist ein metallischer Substrathalter 2 zur Festlegung eines zu beschichtenden, vorzugsweise transparenten Substrats 3 vorgesehen. Das Substrat 3 kann eine Fensterscheibe, Kunststoffscheibe oder Spezialglasscheibe, beispielsweise Glaskeramik-Kochfläche, sein.

Der Substrathalter 2 umgreift das Substrat 3 und ist als Gasverteiler ausgebildet. Hierzu ist er über eine Gaszuleitung 4 an einen Gaserzeuger 5 angeschlossen und weist in der Umgebung des Substrats 3 mehrere Austrittsöffnungen für das zugeleitete Gas auf. Zur Erhöhung der Temperatur des Substrats 3 kann der Substrathalter 2 beheizbar sein. Der Temperaturbereich liegt zwischen Raumtemperatur und 600°C, wobei die Temperatur so gewählt wird, dass das jeweilige Substrat 3 nicht geschädigt wird.

In den Reaktor 1 ragt eine metallische Flächenelektrode 6, die elektrisch an einen RF(NF)-Generator 7 angeschlossen ist. An der Elektrode 6 liegt das Substrat 3 direkt oder indirekt über dem Substrathalter 2 flächig an. Die Grundfläche der Elektrode 6 ist ebenso groß oder geringfügig größer als die des Substrats 3.

Der RF(NF)-Generator 7 erzeugt eine Frequenz zwischen 50 Hz bis 30 MHz, beispielsweise 13,5 MHz, und hat eine Leistung von etwa 50 W bis 1000 W, insbesondere 100 W bis 200 W.

In den Reaktor 1 ist an einer Einkoppelstelle 8 über eine von einem Mikrowellen-Generator 9 gespeiste Mikrowellen-Antenne 10 eine Mikrowellen-Frequenz eingekoppelt, die vorzugsweise wenigstens um den Faktor 1000 größer ist als die Frequenz des RF(NF)-Generators 7 und zwischen 0,8 bis 3 GHz, beispielsweise bei 2,45 GHz, liegt. Der Mikrowellen-Generator 9 hat eine elektrische Leistung (Pulsleistung), die größer ist als die des RF(NF)-Generators 7 und beispielsweise bei 4 bis 12 kW liegt. Dem Mikrowellen-Ge-

This Page Blank (uspto)

abstimmung dient.

Die Einkoppelstelle 8 hat einen Abstand d vom Substrat 3, der beispielsweise etwa bei 10 bis 50 mm liegt.

An den Reaktor 1 ist eine Vakuumpumpe 11 über eine Gasleitung 12 angeschlossen, in der ein Druckregler 13 liegt. Die Vakuumpumpe 11 erzeugt beispielsweise einen Unterdruck von 0,1 bis 0,5 mbar. Die Vakuumpumpe 11 mündet in einen Gasauslass 14.

Eine elektronische Steuereinrichtung 15 dient der Steuerung des Mikrowellen-Generators 9, des RF(NF)-Generators 7 und des Gaserzeugers 5 sowie der Vakuumpumpe 11 (an/aus) und/oder des Druckreglers 13 und/oder der Heizung des Substralthalters 2 bzw. zugehöriger Ventile, Massenflussregler und Temperaturen.

Sie steuert den Mikrowellen-Generator 9 und den RF(NF)-Generator 7 in der Weise, dass die beiden Frequenzen synchron gepulst werden, wobei die Impulsdauer wesentlich kürzer ist als die Impulspause. Die Impulsdauer beträgt beispielsweise 1 bis 3 ms. Die Impulspause beträgt beispielsweise 10 bis 300 ms.

Im Gaserzeuger 5 wird aus Aluminiumchlorid ($AlCl_3$) als schichtbildendes Material unter Beimischung von O_2 und/oder CO_2 und/oder H_2 und/oder H_2O ein Gas mit einer Temperatur von etwa $130^\circ C$ erzeugt, das der Schichtbildung auf dem Substrat 3 dient. Der Anteil von $AlCl_3$ im Gasfluss liegt etwa bei 10% bis 57%. Entsprechend liegt der Anteil der Summe aus $O_2 + CO_2 + H_2 + H_2O$ im Gasfluss bei ca. 43% bis 90%. Dabei kann die Zusammensetzung dieser Anteile unterschiedlich sein. Einer der Bestandteile kann auch Null sein.

Das mit der beschriebenen Vorrichtung durchführbare Verfahren ist etwa folgendes:

Unter der Wirkung der Vakuumpumpe 11 tritt das im Gaserzeuger 5 erzeugte Gas durch den Substralthalter 2 in den Reaktor 1 verteilt ein. Im Abstandsraum d bildet sich infolge des eingestrahnten Mikrowellen-Impulses ein Plasma P, das unter der Wirkung des am Substrat 3 anliegenden Impulses des RF(NF)-Generators 7 zu einem Niederschlag von Aluminiumoxid (Al_2O_3) auf dem – gegebenenfalls beheizten – Substrat 3 führt. Der Impuls des RF(NF)-Generators 7 unterstützt die Verdichtung des Schichtgefüges, so dass schon bei relativ niedrigen Temperaturen (Raumtemperatur bis $600^\circ C$) sich die Korund-Phase des Al_2O_3 ausbildet. Bei jedem Impuls wiederholt sich dieser Vorgang.

Infolge des Mikrowellen-Impulses entstehen außer dem gewünschten Niederschlag auch Reaktionsprodukte und gegebenenfalls am Substrat 3 abgeschiedene Adatome, die zur Verbesserung der Schicht nicht in diese eingebaut werden sollten. Die Mikrowellen-Impulse und die Impulse des RF(NF)-Generators 7 treten synchron, d. h. gleichzeitig auf. Gleiches gilt für die Impulspausen.

In der auf jeden Impuls folgenden Impulspause werden die Reaktionsprodukte und gegebenenfalls die Adatome, deren Mobilität durch die Beheizung des Substrats 3 erhöht ist, mittels der Vakuumpumpe 11 aus dem Reaktor 1 aufgesaugt. Da in der Impulspause keine Spannung an der Elektrode 6 anliegt, kann diese nicht Reaktionsprodukte oder Adatome zurückhalten. Mit dem Absaugen der Reaktionsprodukte und gegebenenfalls der Adatome tritt in der Impulspause frisches Gas aus dem Gaserzeuger 5 in den Reaktor 1 ein.

Die Dicke der Schicht lässt sich durch die Verfahrensdauer und den Gesamtgasfluss steuern.

Versuche haben gezeigt, dass sich durch das beschriebene Verfahren infolge der erreichbaren Korund-Phase eine sehr dichte und harte, gegen Kratzer unempfindliche Al_2O_3 -Schicht ergibt, die eine sehr hohe Abriebbeständigkeit im Vergleich zu mit anderen Verfahren hergestellten Al_2O_3 -Schichten hat. Die Al_2O_3 -Schicht ist

Transparent mit einer Brechzahl im Bereich von 1,69 bis 1,76.

Trotz stark unterschiedlicher Wärmeausdehnungskoeffizienten des Substrats 3 und der Al_2O_3 -Schicht (Glaskeramik: $0,15 \cdot 10^{-6}/K$, Al_2O_3 : $8,4 \times 10^{-6}/K$) bleibt bei Temperaturwechselbeanspruchungen die Haftung der Schicht am Substrat 3 dauerhaft erhalten.

Insbesondere bei Kunststoffscheiben und anderen thermolabilen Substraten ist günstig, dass eine die genannten Eigenschaften aufweisende Al_2O_3 -Schicht aufgebracht werden kann, ohne dass das thermolabile Substrat bei der Beschichtung auf Temperaturen gebracht werden muss, die über ihrer Temperaturbelastbarkeit liegen.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Bilden einer Schicht auf einem Substrat in einem Reaktor, dem ein Schichtbildungsmaterial zugeführt wird und in den elektromagnetische Strahlungsenergie mit Mikrowellenfrequenz zur Bildung eines Plasmas und elektromagnetische Energie niedrigerer Frequenz eingekoppelt wird, dadurch gekennzeichnet, dass beide Frequenzen gepulst werden, wobei während der Impulspause Reaktionsprodukte, die durch die Impulse entstanden sind, aus dem Reaktor abgeführt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Mikrowellenfrequenz in einem Abstand von der einen Seite des Substrats in den Reaktor eingestrahlt wird und die niedrigere Frequenz an die andere Seite des Substrats angelegt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die beiden Frequenzen synchron gepulst werden.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Impulspause länger ist als die Impulsdauer.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass Dauer der Impulspause um den Faktor 3 bis 300 länger ist als die Impulsdauer.
6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Impulspause zwischen etwa 10 bis 300 ms und die Impulsdauer zwischen etwa 1 bis 3 ms liegen.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Mikrowellenfrequenz um wenigstens den Faktor 1000 größer ist als die niedrigere Frequenz.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Mikrowellenfrequenz zwischen etwa 0,8 bis 3 GHz und die niedrigere Frequenz zwischen etwa 50 Hz und 30 MHz liegen.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die elektrische Mikrowellenleistung größer ist als die elektrische Leistung der kleineren Frequenz.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Mikrowellenleistung zwischen etwa 4 bis 12 kW und die Leistung der kleineren Frequenz etwa zwischen 50 W bis 1000 W liegen.
11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat im Reaktor je nach Temperaturbelastbarkeit auf eine Temperatur von höchstens etwa 300 bis $600^\circ C$ aufgeheizt wird.
12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zur Bildung ei-

This Page Blank (uspto)

und/oder CO₂ und/oder H₂ und/oder H₂O in einem Gaserzeuger in einen gasförmigen Zustand gebracht wird und das Gas dem Reaktor zugeführt wird.

13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Substrat 5 eine transparente Fensterscheibe, Kunststoffscheibe oder Spezialglasscheibe verwendet wird, die transparent ist und mit einer transparenten Schicht zu versehen wird.

14. Einrichtung zur Durchführung des Verfahrens 10 nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass ein Mikrowellen-Generator (9) für die Erzeugung der Mikrowellenfrequenz und ein RF(NF)-Generator (7) für die Erzeugung der niedrigen Frequenz vorgesehen ist und dass eine elektronische 15 Steuereinrichtung (15) die beiden Generatoren (9, 7) steuert.

15. Einrichtung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass der Mikrowellen-Generator (9) über eine Mikrowellen-Antenne (10) an den Reaktor (1) an einer 20 Einkoppelstelle (8) gegenüber der einen Seite des Substrats (3) angekoppelt ist und dass mit dem RF(NF)-Generator (7) eine Elektrode (6) verbunden ist, an der die andere Seite des Substrats (3) direkt oder indirekt 25 über einen Substrathalter (2) anliegt.

16. Einrichtung nach Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, dass im Reaktor (1) ein Substrathalter (2) für Substrat (3) vorgesehen ist, der ein Schichtbildungs- 30 gas aus einem Gaserzeuger (5) in der Umgebung des Substrats (3) im Reaktor (1) verteilt.

17. Einrichtung nach Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, dass der Substrathalter (2) beheizbar ist.

18. Einrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche 14 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass an 35 den Reaktor (1) eine Pumpe (11) angeschlossen ist, die Gas aus einem Gaserzeuger (5) mittels Unterdruck durch den Reaktor (1) fördert.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

40

45

50

55

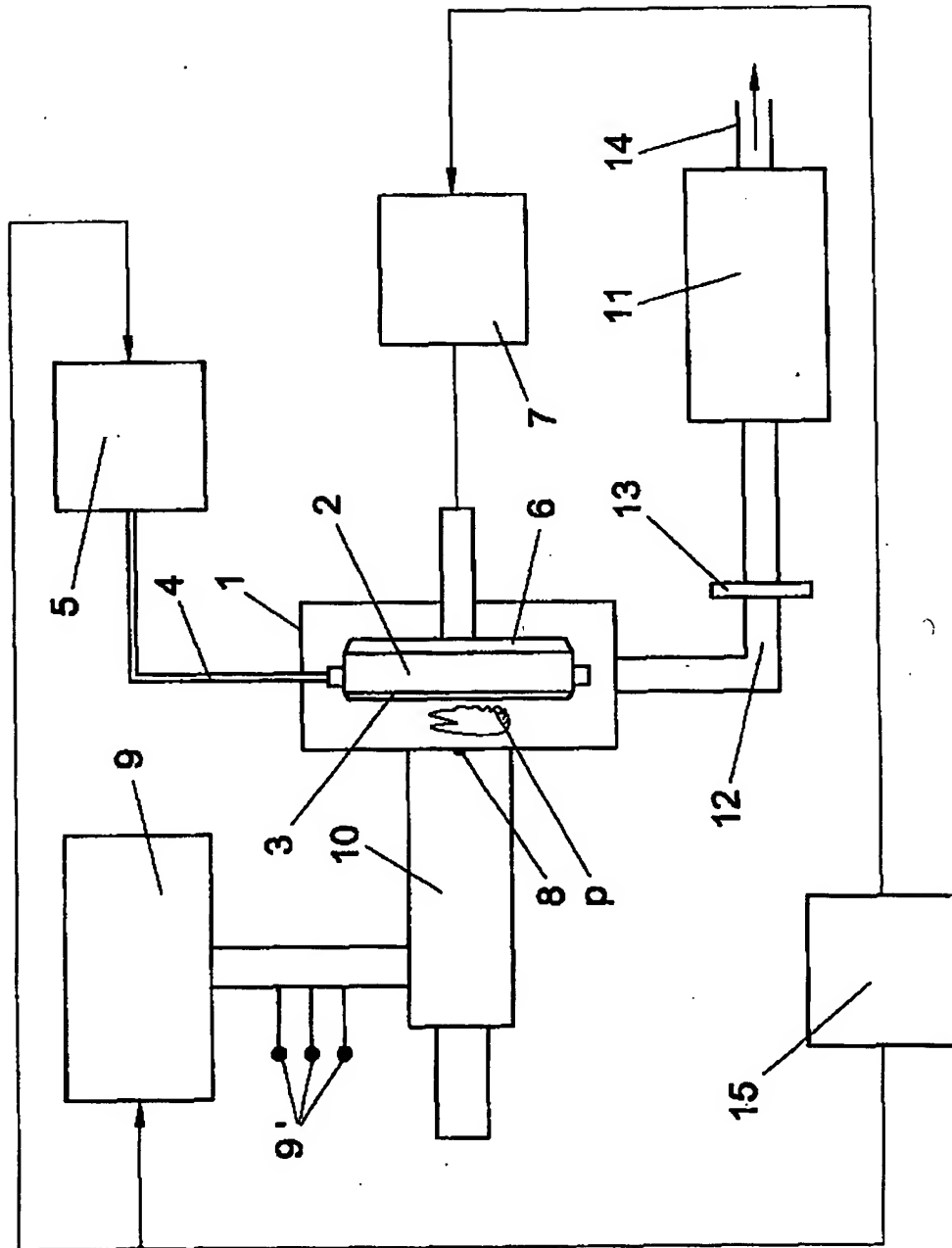
60

65

This Page Blank (uspto)

- Leerseite -

This Page Blank (uspto)



This Page Blank (uspto)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)